

540,331

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/057322 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 27/407**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004110

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2003 (12.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 526.7 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02
30, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WIEDENMANN,**

Hans-Martin [DE/DE]; Brucknerstr. 20, 70195 Stuttgart
(DE). **DIEHL, Lothar** [DE/DE]; Panoramastr. 73/2,
70839 Gerlingen (DE). **MOSER, Thomas** [DE/DE];
Herrenwiesenweg 7, 71701 Schwieberdingen (DE).
RODEWALD, Stefan [DE/DE]; Glemsstr. 9, 71254
Ditzingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH;**
Postfach 30 02 30, 70442 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

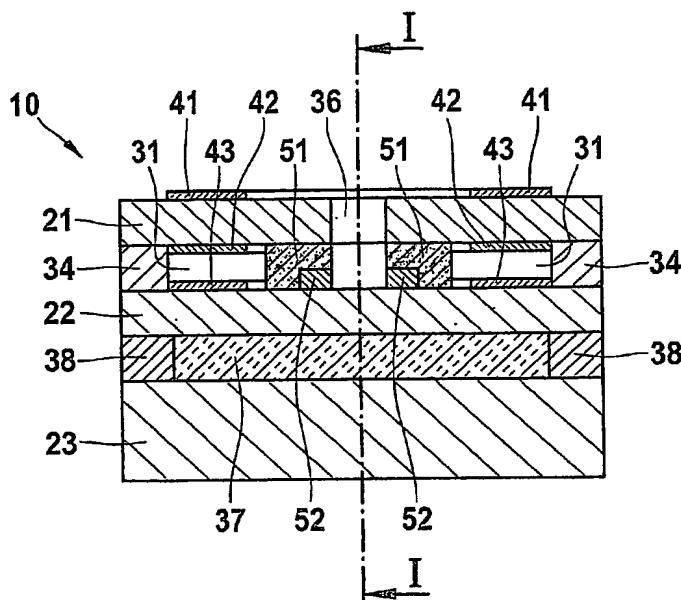
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **SENSOR ELEMENT**

(54) Bezeichnung: **SENSORELEMENT**



(57) Abstract: The invention relates to a sensor element (10) which is used to determine a property of a test gas, preferably the concentration of a gas component in the test gas. The sensor element (10) comprises at least one electrode (42, 43) which is placed on a solid electrolyte (21, 22) and which is connected to the measuring gas by means of a diffusion path wherein a diffusion barrier (51, 151) is arranged. A means (52, 152) is arranged in the area on the side of the diffusion barrier (51, 151) opposite the electrode (42, 43). Said means reduces the diffusion cross section in the region on the side of the diffusion barrier (51, 151) facing away from the electrode (42, 43).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/057322 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codés und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Sensorelement (10) vorgeschlagen, das der Bestimmung einer Eigenschaft eines Messgases, vorzugsweise der Bestimmung der Konzentration eines Gasbestandteils im Messgas dient. Das Sensorelement (10) weist mindestens eine auf einem Festelektrolyten (21, 22) aufgebrachte Elektrode (42, 43) auf, die mit dem Messgas über eine Diffusionsweg verbunden ist, in dem eine Diffusionsbarriere (51, 151) angeordnet ist. Im Bereich der der Elektrode (42, 43) abgewandten Seite der Diffusionsbarriere (51, 151) ist ein Mittel (52, 152) vorgesehen, durch das der Diffusionsquerschnitt im Bereich der der Elektrode (42, 43) abgewandten Seite der Diffusionsbarriere (51, 151) verringert ist.

5

10

Sensorelement

15

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Sensorelement nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs.

20

25

30

35

Ein derartiges Sensorelement ist beispielsweise aus der DE 100 13 882 A1 bekannt. Das Sensorelement ist in Planartechnik schichtförmig aufgebaut und enthält einen Messgasraum, in dem auf gegenüberliegenden Seiten zwei ringförmige Elektroden angeordnet sind. Die beiden Elektroden sind jeweils Teil einer elektrochemischen Zelle, zu der eine weitere Elektrode sowie ein zwischen den Elektroden angeordneter Festelektrolyt gehört. Die beiden im Messgasraum angeordneten Elektroden sind über eine hohlzylinderförmige Diffusionsbarriere und eine Gaszutrittsöffnung mit einem außerhalb des Sensorelements befindlichen Messgas verbunden. Die Gaszutrittsöffnung mündet in die Mitte der Diffusionsbarriere. Die eine der beiden elektrochemischen Zellen wird als Nernstzelle betrieben, bei der sich zwischen der Elektrode im Messgasraum und einer einem Referenzgas ausgesetzten Elektrode eine Spannung (Nernstspannung) ausbildet, die ein Maß für das Verhältnis des Sauerstoffpartialdrucks an der Elektrode im Messgasraum und der dem Referenzgas ausgesetzten Elektrode ist.

Die Diffusionsbarriere ist in einen grobporösen und einen feinporösen Abschnitt unterteilt. Der grobporöse Abschnitt weist ein katalytisch aktives Material zur Einstellung des Gleichgewichtes im Gasgemisch auf.

Bei plötzlichem Druckanstieg im Messgas, also bei sogenannten Druckpulsen, erhöht sich auch der Druck im Messgasraum. Bei ansonsten gleicher Messgaszusammensetzung erhöht sich durch den Druckpuls der Sauerstoffpartialdruck an den Elektroden im Messgasraum und damit auch die Nernstspannung. Das Sensorelement reagiert also bei gleicher Messgaszusammensetzung, insbesondere bei gleichem Sauerstoffanteil, auf eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks. Es ist jedoch gewünscht, dass das Messsignal des Sensorelements den Sauerstoffanteil des Messgases, also der prozentuale Anteil des Sauerstoffs im Messgas wiedergibt, und nicht die durch Druckschwankungen bedingten Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement mit den kennzeichnenden Merkmalen des unabhängigen Anspruchs hat demgegenüber den Vorteil, dass die Abhängigkeit des Messsignals des Sensorelements von Druckschwankungen bei ansonsten gleicher Messgaszusammensetzung reduziert wird.

Das Sensorelement weist eine Elektrode auf, die mit dem Messgas über einen Diffusionsweg verbunden ist, in dem eine Diffusionsbarriere angeordnet ist. Das Messgas gelangt entlang des Diffusionsweges über die Diffusionsbarriere zur Elektrode. Der Diffusionsstrom des Sauerstoffs durch die Diffusionsbarriere bis zur Elektrode hängt von der Ausgestaltung der Diffusionsbarriere ab.

Ein plötzlicher Druckanstieg des Messgases äußert sich in einem Druckpuls, der sich entlang des Diffusionsweges durch die Diffusionsbarriere bis zur Elektrode ausbreitet. Das Messgas hat dabei auf der der Elektrode abgewandten Seite eine vergleichsweise hohe Geschwindigkeit, die sich beim Durchtritt durch die Diffusionsbarriere bis hin zur Elektrode verringert. Eine Verringerung der Geschwindigkeit des Druckpulses bewirkt, dass plötzliche Druckschwankungen bis zum Erreichen der Elektrode gedämpft werden, so dass der Einfluss des Druckpulses auf das Messsignal verringert wird.

Es hat sich gezeigt, dass die Druckpulse am wirkungsvollsten in einem Bereich verringert werden, in dem das Messgas eine hohe Gasgeschwindigkeit hat. Daher ist in dem von der Elektrode abgewandten Bereich der Diffusionsbarriere ein Mittel vorgesehen, das den Diffusionsquerschnitt in diesem von der Elektrode abgewandten Bereich verringert.

Unter dem Diffusionsquerschnitt ist hier und im folgenden die offene Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung zu verstehen. Die offene Fläche ist die Fläche, durch die das Messgas hindurchtreten kann. Bei einer porösen Diffusionsbarriere ist die offene Fläche die Fläche, die in einem zweidimensionalen Schnitt von den Poren eingenommen wird.

Der Diffusionsquerschnitt bezieht sich auf eine Fläche senkrecht zur Diffusionsrichtung. Bei einer hohlzylinderförmigen Diffusionsbarriere, bei der das Messgas beziehungsweise der Sauerstoff von der inneren Mantelfläche zur äußeren Mantelfläche diffundiert, ist die Strömungsrichtung von der inneren Mantelfläche radial nach außen gerichtet. Der Diffusionsquerschnitt bezieht sich daher auf Flächen mit konstantem Abstand von der Mittelachse der hohlzylinderförmigen Diffusionsbarriere.

Durch die in den abhängigen Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des im unabhängigen Anspruch genannten Verfahrens möglich.

Vorzugsweise ist das Mittel zur Verringerung des Diffusionsquerschnitts gasundurchlässig oder weist einen niedrigeren Porenanteil als die Diffusionsbarriere auf.

Besonders vorteilhaft hat die Diffusionsbarriere eine im wesentlichen zylindrische oder hohlzylindrische Form und ist von einer ringförmigen Elektrode umgeben. Das Messgas gelangt über eine Gaszutrittsöffnung und durch die Diffusionsbarriere zur Elektrode. Aufgrund der Geometrie vergrößert sich der Diffusionsquerschnitt linear mit dem Abstand zur Mittelachse der Diffusionsbarriere. Diese Querschnittsvergrößerung bewirkt eine zusätzliche Dämpfung des Druckpulses. Das Mittel zur Verringerung des Diffusionsquerschnitts im Bereich der der Elektrode abgewandten Seite der Diffusionsbarriere ist vorzugsweise so gestaltet, dass

$$\frac{A_1}{r_1} > \frac{A_2}{r_2},$$

wobei die Radien r_1 und r_2 auf die Mittelachse der Diffusionsbarriere bezogen sind, wobei A_1 den Diffusionsquerschnitt mit dem Abstand r_1 zur Mittelachse der Diffusionsbarriere und A_2 den Diffusionsquerschnitt mit dem Abstand r_2 zur

Mittelachse der Diffusionsbarriere bezeichnet, wobei das den Diffusionsquerschnitt verkleinernde Mittel im Abstand r_2 , aber nicht im Abstand r_1 zur Mittelachse der Diffusionsbarriere liegt, und wobei r_1 größer als r_2 ist. Das Mittel zur Vergrößerung des Diffusionswiderstands ist also so gestaltet, dass der Diffusionsquerschnitt im Bereich der Diffusionsbarriere stärker als linear mit dem Abstand zur Mittelachse anwächst.

Hierzu ist in einer bevorzugten Ausführungsbeispiel das Mittel ein ringförmiges Element, das im Bereich der inneren Mantelfläche der Diffusionsbarriere und/oder im Bereich der Gaszutrittsöffnung vorgesehen ist. Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel ist das Mittel ein oder mehrere pfeilerartige Elemente, die im Bereich der inneren Mantelfläche der Diffusionsbarriere und/oder im Bereich der Gaszutrittsöffnung vorgesehen sind und deren Höhe der Höhe der Diffusionsbarriere entspricht.

Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Figur 1 zeigt als erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung einen Längsschnitt durch ein erfindungsgemäßes Sensorelement gemäß der Linie I – I in Figur 2, Figur 2 zeigt einen Schnitt durch das erste Ausführungsbeispiel gemäß der Linie II – II in Figur 1, Figur 3 zeigt als zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung einen Schnitt senkrecht zur Längsachse des Sensorelements gemäß der Linie III – III in Figur 4, und Figur 4 zeigt einen Schnitt durch das zweite Ausführungsbeispiel gemäß der Linie IV – IV in Figur 3.

Beschreibung des Ausführungsbeispiels

Figur 1 und Figur 2 zeigen als erstes Ausführungsbeispiel der Erfindung ein planares, schichtförmig aufgebautes Sensorelement 10, das in einem Gehäuse gasdicht angeordnet ist und dem Nachweis des Sauerstoffanteils in einem Abgas einer Brennkraftmaschine dient. In Figur 1 dargestellt ist der die Messelemente enthaltende Abschnitt des Sensorelements 10. Der nicht dargestellte Abschnitt des Sensorelements 10 enthält den Zuleitungsbereich und den Kontaktierungsbereich, deren Aufbau dem Fachmann bekannt ist.

Das Sensorelement 10 weist eine erste, eine zweite und eine dritte Festelektrolytschicht 21, 22, 23 auf. In das Sensorelement 10 ist zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht 21, 22 ein ringförmiger Messgasraum 31 eingebracht, in dessen mittlerem Bereich eine ebenfalls ringförmige, porös ausgebildete Diffusionsbarriere 51 vorgesehen ist. Das außerhalb des Sensorelements 10 befindliche Messgas kann über eine Gaszutrittsöffnung 36, die in die erste Festelektrolytschicht 21 eingebracht ist und in die Mitte der Diffusionsbarriere 51 mündet, und durch die Diffusionsbarriere 51 in den Messgasraum 31 gelangen. Der Messgasraum 31 ist seitlich durch einen Dichtrahmen 34 abgedichtet.

Zwischen der ersten und der zweiten Festelektrolytschicht 21, 22 ist weiterhin ein Referenzgasraum 32 vorgesehen, der durch ein Trennelement 33 vom Messgasraum 31 gasdicht getrennt ist und der sich in Richtung der Längsachse des Sensorelements 10 erstreckt. Der Referenzgasraum 32 enthält als Referenzgas ein Gas mit einem hohen Sauerstoffanteil, beispielsweise Umgebungsluft.

Zwischen der zweiten und der dritten Festelektrolytschicht 22, 23 ist ein Heizelement 37 vorgesehen, das eine Heizerleiterbahn enthält, die durch eine Isolierung von den umgebenden Festelektrolytschichten 22, 23 getrennt ist. Das Heizelement 37 ist seitlich von einem Heizerrahmen 38 umgeben, der das Heizelement 37 elektrisch isoliert und gasdicht abdichtet.

Auf der Außenfläche der ersten Festelektrolytschicht 21 ist eine ringförmige erste Elektrode 41 vorgesehen, in deren Mitte die Gaszutrittsöffnung 36 liegt. Im Messgasraum 31 ist auf der der ersten Elektrode 41 gegenüberliegenden Seite der ersten Festelektrolytschicht 21 eine ringförmige zweite Elektrode 42 aufgebracht. Auf der zweiten Festelektrolytschicht 22 ist im Messgasraum 31 (der zweiten Elektrode 42 gegenüberliegend) eine ebenfalls ringförmige dritte Elektrode 43 angeordnet. Eine vierte Elektrode 44 ist im Referenzgasraum 32 auf der zweiten Festelektrolytschicht 22 vorgesehen.

Die erste und die zweite Elektrode 41, 42 und der zwischen der ersten und der zweiten Elektrode 41, 42 liegenden Festelektrolyt 21 bilden eine elektrochemische Zelle, die durch eine außerhalb des Sensorelements 10 angeordnete Beschaltung als Pumpzelle betrieben wird. Ebenso bildet die dritte und die vierte Elektrode 43, 44 und der zwischen der dritten und der vierten Elektrode 43, 44 liegende Festelektrolyt 22 eine als Nernstzelle betriebene elektrochemische Zelle. Die Nernstzelle misst den Sauerstoffpartialdruck im Messgasraum. Die Pumpzelle

pumpt derart Sauerstoff in den oder aus dem Messgasraum, dass im Messgasraum ein Sauerstoffpartialdruck von $\lambda=1$ vorliegt. Derartige Sensorelemente sind dem Fachmann als Breitband-Lambda-Sonden bekannt.

- 5 Die Diffusionsbarriere 51 weist eine ringförmige Aussparung auf, die sich von der inneren Mantelfläche radial nach außen erstreckt. Die Aussparung nimmt ungefähr die Hälfte der Höhe der Diffusionsbarriere 51 ein. In der Aussparung ist ein gasundurchlässiges Element 52 vorgesehen, das der Verringerung des Diffusionsquerschnitts im Bereich der inneren Mantelfläche der
- 10 Diffusionsbarriere 51 dient. Das Element 52 ist auf der der zweiten Festelektrolytschicht 22 zugewandten Seite der Diffusionsbarriere 51 angeordnet. Die Erfindung ist jedoch unabhängig von der genauen Position des Elements 52. So kann das Element 52 auch benachbart zur ersten Festelektrolytschicht 21 vorgesehen sein, oder das Element 52 kann in der Mitte zwischen der ersten und
- 15 der zweiten Festelektrolytschicht 21, 22 angeordnet sein. Das Element 52 kann sich auch über die innere Mantelfläche der Diffusionsbarriere 51 hinaus in die Gaszutrittsöffnung 36 erstrecken und sogar zylindrisch geformt sein und den Boden der Gaszutrittsöffnung 36 bilden.
- 20 Das in Figur 3 und 4 dargestellte zweite Ausführungsbeispiel der Erfindung unterscheidet sich vom ersten Ausführungsbeispiel in der Ausgestaltung des gasundurchlässigen Elements im Bereich der inneren Mantelfläche der Diffusionsbarriere 51. Einander entsprechende Elemente wurden beim ersten und beim zweiten Ausführungsbeispiel mit denselben Bezugszeichen bezeichnet.
- 25 Beim zweiten Ausführungsbeispiel sind in eine Diffusionsbarriere 151 vier gleichmäßig angeordnete pfeilerartige Elemente 152 eingebracht, die gasundurchlässig sind und damit den Diffusionsquerschnitt auf der der zweiten und dritten Elektrode 42, 43 abgewandten Seite der Diffusionsbarriere 151
- 30 vermindern. Die Elemente 152 erstrecken sich über die gesamte Höhe der Diffusionsbarriere 151. Zwischen den Elementen 152 kann das Messgas durch die Diffusionsbarriere 151 zu der zweiten und dritten Elektrode 42, 43 in den Messgasraum 31 gelangen.

5

10

Ansprüche

- 15 1. Sensorelement (10) zur Bestimmung einer Eigenschaft eines Messgases, vorzugsweise zur Bestimmung der Konzentration eines Gasbestandteils im Messgas, mit mindestens einer auf einem Festelektrolyten (21, 22) aufgebrachtten Elektrode (42, 43), die mit dem Messgas über eine Diffusionsweg verbunden ist, in dem eine Diffusionsbarriere (51, 151) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich der der Elektrode (42, 43) abgewandten Seite der Diffusionsbarriere (51, 151) ein Mittel (52, 20 152) vorgesehen ist, durch das der Diffusionsquerschnitt im Bereich der der Elektrode (42, 43) abgewandten Seite der Diffusionsbarriere (51, 151) verringert ist.
- 25 2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel (52, 152) einen niedrigeren Porenanteil als die Diffusionsbarriere (51, 151) aufweist und/oder gasundurchlässig ist.
- 30 3. Sensorelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsbarriere (51, 151) eine im wesentlichen zylindrische oder hohlzylindrische Form hat.
- 35 4. Sensorelement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode (42, 43) ringförmig ist und die Diffusionsbarriere (51, 151) umgibt, so dass das Abgas durch eine Gaszutrittsöffnung (36) in den inneren Bereich der Diffusionsbarriere (51, 151) und von dort über die Diffusionsbarriere (51, 151) zur Elektrode (42, 43) gelangen kann.
- 40 5. Sensorelement nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein ringförmiges Element (52) ist, das im Bereich der inneren

Mantelfläche der Diffusionsbarriere (51) und/oder im Bereich der Gaszutrittsöffnung (36) vorgesehen ist.

5 6. Sensorelement nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel mindestens ein pfeilerartiges Element (152) ist, das im Bereich der inneren Mantelfläche der Diffusionsbarriere (151) und/oder im Bereich der Gaszutrittsöffnung (36) vorgesehen ist.

10 7. Sensorelement nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Höhe des pfeilerartigen Elements (152) der Höhe der Diffusionsbarriere (151) entspricht.

8. Sensorelement nach Anspruch 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

15
$$\frac{A_1}{r_1} > \frac{A_2}{r_2},$$

20 wobei die Radien r_1 und r_2 auf die Mittelachse der Diffusionsbarriere (51, 151) bezogen sind, wobei A_1 den Diffusionsquerschnitt mit dem Abstand r_1 zur Mittelachse der Diffusionsbarriere (51, 151) und A_2 den Diffusionsquerschnitt mit dem Abstand r_2 zur Mittelachse der Diffusionsbarriere (51, 151) bezeichnet, wobei das den Diffusionsquerschnitt verkleinernde Mittel im Abstand r_2 , aber nicht im Abstand r_1 zur Mittelachse der Diffusionsbarriere (51, 151) liegt, und wobei r_1 größer als r_2 ist.

Fig. 1

